

D1

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-302795  
(43)Date of publication of application : 18.10.2002

(51)Int.Cl. C25D 11/04

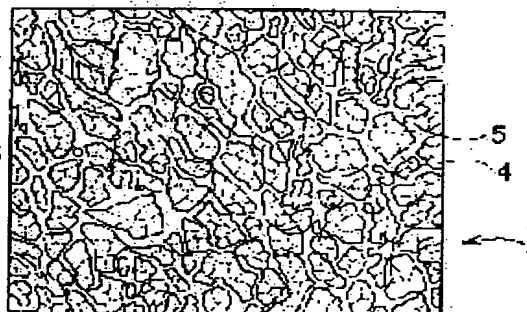
(21)Application number : 2001-109132 (71)Applicant : MITSUBISHI ALUM CO LTD  
(22)Date of filing : 06.04.2001 (72)Inventor : MINODA TATSUHIKO

## (54) SURFACE TREATED ALUMINIUM MATERIAL AND PRODUCING METHOD THEREOF

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treated aluminium material which has an anodic oxidation film improved in adhesion with a laminating resin material such as a resin film and a producing method thereof.

SOLUTION: In this surface treated aluminum material 1, the anodic oxidation film 2 is formed on the surface of aluminium or the aluminium alloy, the anodic oxidation film 2 has further fine pores 5 inside pores 4 of a porous layer 3 and, thereby, the adhesion with the laminating resin material is improved. Therein, it is preferable that diameters W of the openings of the pores 4 of the porous layer 3 is 200-600 nm and diameters V of the openings of the fine pores 5 is 50-200 nm. Further, in this producing method of surface treated aluminium material 1 of the constitution, the pores 4 of the porous layer 3 are formed by the first anodic oxidation treatment and the fine pores 5 are formed by the second anodic oxidation treatment at a lower voltage than that of the first anodic oxidation treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-302795  
(P2002-302795A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002. 10. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 5 D 11/04	3 0 2	C 2 5 D 11/04	3 0 2
	1 0 1		1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-109132(P2001-109132)

(22) 出願日 平成13年4月6日 (2001. 4. 6)

(71) 出願人 000176707

三菱アルミニウム株式会社  
東京都港区芝2丁目3番3号

(72) 発明者 養田 辰彦

東京都港区芝二丁目3番3号 三菱アルミ  
ニウム株式会社内

(74) 代理人 100083839

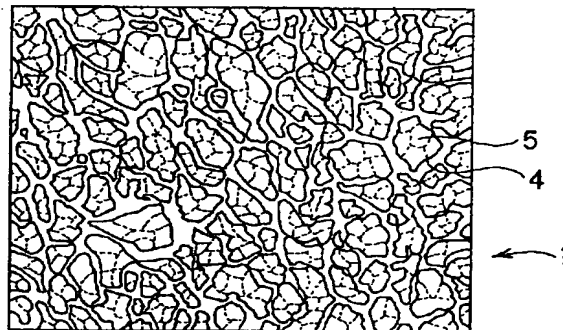
弁理士 石川 泰男

(54) 【発明の名称】 表面処理アルミニウム材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を向上させることを可能にした陽極酸化皮膜構造を有する表面処理アルミニウム材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜2が形成された表面処理アルミニウム材1であって、その陽極酸化皮膜2が、ポーラス層3の孔4の内部に微細な細孔5を有することにより、上記課題を解決する。このとき、ポーラス層3の孔4の開孔径Wが200～600nmであり、細孔5の開孔径Vが50～200nmであることが好ましい。また、本発明の表面処理アルミニウム材1の製造方法は、上述した構成の表面処理アルミニウム材の製造方法であって、第1の陽極酸化処理によってポーラス層3の孔4を形成し、その第1の陽極酸化処理の処理電圧よりも低い電圧で処理される第2の陽極酸化処理によって微細な細孔5を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜が形成された表面処理アルミニウム材であって、

前記陽極酸化皮膜は、ポーラス層の孔の内部に微細な細孔を有することを特徴とする表面処理アルミニウム材。

【請求項 2】 前記ポーラス層の孔の開孔径が 200～600 nm であり、前記細孔の開孔径が 50～200 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の表面処理アルミニウム材。

【請求項 3】 アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜を形成し、該陽極酸化皮膜のポーラス層の孔の内部に微細な細孔を形成する表面処理アルミニウム材の製造方法であって、

第 1 の陽極酸化処理によってポーラス層の孔を形成し、該第 1 の陽極酸化処理の処理電圧よりも低い電圧で処理される第 2 の陽極酸化処理によって微細な細孔を形成することを特徴とする表面処理アルミニウム材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面処理アルミニウム材及びその製造方法に関し、更に詳しくは、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を向上させることを可能にした陽極酸化皮膜を有する表面処理アルミニウム材およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、アルミニウム材に樹脂フィルムをラミネートして使用する使用形態がある。この使用形態においては、一般的に、アルミニウム材に予め下地処理を施して、アルミニウム材と樹脂フィルムとの密着性を向上させている。このとき、アルミニウム材への下地処理としては、アルミニウム材の表面に凹凸又は多孔質構造を形成することができるリン酸クロメート処理や陽極酸化処理が広く採用されている。なお、アルミニウム材に樹脂フィルムをラミネートする方法としては、通常、熱融着が採用され、アルミニウム材の表面に形成された凹凸又は多孔質構造に樹脂フィルムを食い込ませて密着性の向上を図っている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リン酸クロメート処理を行う場合においては、使用する処理液が有害であることから、作業環境や廃液処理等の問題があった。

【0004】また、リン酸クロメート処理や陽極酸化処理によってアルミニウム材の表面に凹凸又は多孔質構造を形成した場合であっても、樹脂フィルムとの間の密着性を十分に向上させているとは言えなかった。

【0005】本発明は、上記問題を解決すべくなされたものであって、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料と

の密着性を向上させることを可能にした陽極酸化皮膜構造を有する表面処理アルミニウム材およびその製造方法を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】請求項 1 に記載の表面処理アルミニウム材は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜が形成された表面処理アルミニウム材であって、前記陽極酸化皮膜は、ポーラス層の孔の内部に微細な細孔を有することに特徴を有する。

10 【0007】この発明によれば、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に形成された陽極酸化皮膜は、ポーラス層の孔の内部に微細な細孔を有するので、そうした陽極酸化皮膜を表面に有する表面処理アルミニウム材に樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料が熱融着されると、流動した張り合わせ樹脂材料がポーラス層の孔の内部に形成された微細な細孔に流動して食い込み、優れたアンカー効果を示すことができる。こうした特徴的な構造からなる陽極酸化皮膜を有する表面処理アルミニウム材は、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を向上させることができる。

20 【0008】請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の表面処理アルミニウム材において、前記ポーラス層の孔の開孔径が 200～600 nm であり、前記細孔の開孔径が 50～200 nm であることを特徴を有する。

30 【0009】この発明によれば、ポーラス層の孔の開孔径および細孔の開孔径を上述の範囲内とすることによって、流動した樹脂の食い込みによる優れたアンカー効果に基づいて、表面処理アルミニウム材と樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を向上させることができる。

40 【0010】請求項 3 に記載の表面処理アルミニウム材の製造方法は、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜を形成し、該陽極酸化皮膜のポーラス層の孔の内部に微細な細孔を形成する表面処理アルミニウム材の製造方法であって、第 1 の陽極酸化処理によってポーラス層の孔を形成し、該第 1 の陽極酸化処理の処理電圧よりも低い電圧で処理される第 2 の陽極酸化処理によって微細な細孔を形成することに特徴を有する。

50 【0011】この発明によれば、第 1 の陽極酸化処理によってポーラス層の孔を形成し、その第 1 の陽極酸化処理の処理電圧よりも低い電圧で処理される第 2 の陽極酸化処理によって微細な細孔を形成するので、陽極酸化皮膜のポーラス層の孔の内部に微細な細孔が形成された表面処理アルミニウム材を有害処理液を使用することなく形成することができると共に、樹脂材料との間の密着性を担保するポーラス層の孔と微細な細孔とを形成することができるので、その後に張り合わされる樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性に優れた表面処理アルミニウム材とすることができる。

## 【0012】

【発明の実施の形態】本発明の表面処理アルミニウム材およびその製造方法について、図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の表面処理アルミニウム材の一例を示す模式的な拡大平面図である。図2は、図1の模式的な拡大断面図である。

【0013】本発明の表面処理アルミニウム材1は、図1および図2に示すように、アルミニウムまたはアルミニウム合金の表面に陽極酸化皮膜2が形成されてなるアルミニウム材であって、その特徴とするところは、形成された陽極酸化皮膜2が、ポーラス層3の孔4の内部に微細な細孔5を有することにある。

【0014】こうした特徴を有する表面処理アルミニウム材1は、ポーラス層3を構成する孔4と、その孔4の内部に形成された微細な細孔5とからなる構造を有するので、例えばそうした構造からなる陽極酸化皮膜2を有する表面処理アルミニウム材1に樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料が熱融着された場合に、流動した張り合わせ樹脂材料がポーラス層3の孔4とその内部に形成された微細な細孔5とに流動して食い込み、優れたアンカー効果を奏することとなる。その結果、そうした陽極酸化皮膜2を有する表面処理アルミニウム材1は、熱融着される樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を顕著に向上させることができるといふ格別の効果を奏する。

【0015】適用可能なアルミニウム材としては特に限定されず、陽極酸化皮膜2を形成できる一般的なアルミニウム材またはアルミニウム合金材を好ましく適用できる。中でも、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料を熱融着して使用されているアルミニウム材であることが好ましい。

【0016】陽極酸化皮膜2は、一般的な陽極酸化皮膜と同様、バリアー層9と多孔質のポーラス層3とを有するものである。この陽極酸化皮膜2の膜厚 $t$ は、30～400nmであることが好ましく、100～300nmであることがより好ましい。陽極酸化皮膜2の厚さ $t$ をこうした範囲としたのは、厚さ $t$ が30nm未満では後述する本発明の特徴的な構造を形成しにくくなることに基づくものであり、また、厚さ $t$ が400nmを超えると陽極酸化皮膜自体にクラックが生じ易くなることに基づくものである。なお、ここでいう膜厚 $t$ は、EPMA

によって測定した値の平均値で表している。

【0017】ポーラス層3は、陽極酸化処理によってバリアー層9と共に形成される多孔質の層であり、深さ $D$ からなる孔4が形成されている部分のことである。本発明においては、孔4の深さ $D$ （すなわちポーラス層3の厚さ）は、60～100nmであることが好ましい。この深さ $D$ は、上述した陽極酸化皮膜2の膜厚 $t$ に対応するものであり、上述の陽極酸化皮膜2の膜厚 $t$ が薄い場合には当然孔4の深さ $D$ も小さくなり、上述の陽極酸化皮膜2の膜厚 $t$ が厚い場合には孔4の深さ $D$ が大きくな

る。なお、ここでいう深さ $D$ は、AFMピーコ（株）製のNanoscope IIIaによって測定した値の平均値で表している。

【0018】本発明においては、孔4の開孔径 $W$ が200～600nmであることが好ましく、350～500nmであることが特に好ましい。孔4の開孔径 $W$ をこうした範囲とすることによって、その孔4の内部に形成された細孔5の作用に基づき、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との間で優れたアンカー効果を発揮することができる。開孔径 $W$ が200nm未満では、熱融着時に流動する張り合わせ樹脂材料が孔4およびその内部に形成された細孔5に流入して食い込みにくく、結果として十分なアンカー効果を発揮しにくくなることもあり、また、開孔径 $W$ が600nmを超えると、熱融着時に流動する張り合わせ樹脂材料が孔4およびその内部に形成された細孔5に流入し易いものの、固化後の張り合わせ樹脂材料がその孔4から脱離し易くなって十分なアンカー効果を発揮しにくくなることもある。なお、ここでいう開孔幅 $W$ は、電子顕微鏡によって拡大して測定した値の平均値で表している。

【0019】微細な細孔5は、本発明の特徴的な部分であり、ポーラス層3の孔4の内部に形成されてなるものである。具体的には、上述した深さ $D$ と開孔径 $W$ からなる孔4の底4aや側面4bに、開孔径 $V$ が50～200nm、好ましくは100～150nm、深さ $d$ が10～50nmの大きさで形成されることが好ましい。形成される細孔5の数は特に限定されないが、孔4の内部の底4aや側面4bに数多く形成されていることが好ましい。

【0020】細孔5の開孔径 $V$ と深さ $d$ をこうした範囲とすることによって、その細孔5の作用に基づき、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との間で優れたアンカー効果を発揮することができる。開孔径 $V$ が50nm未満では、熱融着時に流動する張り合わせ樹脂材料が細孔5に流入して食い込みにくく、結果として優れたアンカー効果を発揮しにくくなることもあり、また、開孔径 $V$ が200nmを超えると、熱融着時に流動する張り合わせ樹脂材料が細孔5に流入し易いものの、固化後の張り合わせ樹脂材料がその細孔5から脱離し易くなって十分なアンカー効果を発揮しにくくなることもある。細孔5の深さ $d$ は、ポーラス層3を構成する孔4の底4aや側面4bの厚さに関係するものであるが、上記の範囲の深さ $d$ で好ましいアンカー効果を発揮するものである。なお、ここでいう開孔幅 $V$ は、電子顕微鏡で拡大して測定した値の平均値で表し、ここでいう深さ $d$ も、AFMピーコ（株）製のNanoscope IIIaによって測定した値の平均値で表している。

【0021】こうした構造からなる本発明の表面処理アルミニウム材1においては、上述したように、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料を熱融着等によって張り合

わせる際に、熱融着等の際に流動する張り合わせ樹脂材料が孔4および細孔5に流入して食い込み、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との間で優れたアンカー効果を発揮することができる。なお、表面処理アルミニウム材1に張り合わせる張り合わせ樹脂材料としては、表面処理アルミニウム材1の表面との間でアンカー効果を奏するものであればよく、熱融着可能な樹脂フィルムや、有機材料からなる塗工膜等であってもよい。

【0022】次に、本発明の表面処理アルミニウム材の製造方法について説明する。

【0023】本発明の表面処理アルミニウム材1の製造方法は、陽極酸化皮膜2のポーラス層3の孔4の内部に微細な細孔5を形成してなるものであって、第1の陽極酸化処理によってポーラス層3の孔4を形成し、第2の陽極酸化処理によって微細な細孔5を形成することに特徴を有するものである。

【0024】本発明の陽極酸化皮膜2は、一般的な陽極酸化処理方法の原理をそのまま採用して形成することができる。一例を挙げれば、所定のアルミニウム材を脱脂洗浄した後、電解研磨を行い、水洗したのち電解槽で陽極酸化処理を行う。こうした工程には、必要に応じてその他の前処理工程や後処理工程を付加することも可能である。

【0025】電解液には、リン酸溶液、硫酸溶液、スルファミン酸溶液、シュウ酸溶液等を使用することができる。陽極酸化処理は、20～40℃の電解液中で、アルミニウム材を陽極として電解処理することによって行われる。本発明においては、この電解処理を、第1の陽極酸化処理と第2の陽極酸化処理との2段階で行っている。

【0026】第1の陽極酸化処理は、前処理されたアルミニウム材を陽極とし、10～30V程度の電圧V1を加えて行われる。この第1の陽極酸化処理によって、バリア層9と、所定の大きさからなる孔4で構成されるポーラス層3とが形成される。上述した孔4の開孔径Wと深さDは、主に、電圧の条件を任意に設定することによって調整される。

【0027】第2の陽極酸化処理は、上述の第1の陽極酸化処理によって形成された孔4の内部に微細な細孔5を形成するための処理であり、第1の陽極酸化処理されたアルミニウム材を陽極とし、5～20V程度の電圧V2を加えて行うことができる。なお、このときに加える電圧V2は、第1の陽極酸化処理の際に加える電圧V1よりも低くすることが必要である。上述した細孔5の開孔径Vと深さdは、主に、電圧の条件を任意に設定することによって調整される。

【0028】こうした表面処理アルミニウム材1の製造方法によれば、第1の陽極酸化処理によってポーラス層3の孔4を形成し、その第1の陽極酸化処理の処理電圧よりも低い電圧で処理される第2の陽極酸化処理によ

て微細な細孔5を形成するので、陽極酸化皮膜2のポーラス層3の孔4の内部に微細な細孔5を多数形成することができる。こうして形成されたポーラス層3の孔4と微細な細孔5とにより、その後に張り合わされる樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との間の密着性が向上し、密着性に優れた表面処理アルミニウム材1とすることができる。

【0029】

【実施例】以下に、実施例と比較例によって本発明を更に詳しく説明する。

【0030】(実施例1～10) アルミニウム材として厚さ0.3mmの5052材を使用した。そのアルミニウム材を、脱脂、水洗、デスマット、水洗の順に前処理を行い、30℃に設定された10%リン酸溶液中に浸漬して陽極酸化処理を行った。陽極酸化処理は、アルミニウム材を陽極とし、それぞれの試験試料に対して表1に示す直流電圧で電解処理した。先ず、表1に示す所定の電圧V1で第1の陽極酸化処理を10秒間行い、次いで、表1に示す所定の電圧V2で第2の陽極酸化処理を10秒間行なった。合計の電解時間は20秒とした。その結果、第1の陽極酸化処理によって孔4が形成され、第2の陽極酸化処理によってその孔4の内部に微細な細孔5が形成された。なお、形成された陽極酸化皮膜2の膜厚tは、EPMA(型式:JXA-8900RL、日本電子(株)製)によって測定した値の平均値であり、また、孔4の開孔径Wおよび細孔5の開孔径Vは、電子顕微鏡(型式:JAMP-7800F、日本電子(株)製)で10万倍に拡大して測定した値の平均値である。こうして実施例1～10の本発明の表面処理アルミニウム材1を得た。

【0031】(比較例1、2) 表1に示すように、第2の陽極酸化処理の電圧V2を第1の陽極酸化処理の電圧V1より高くして、比較例1、2の表面処理アルミニウム材を得た。

【0032】(比較例3) 第2の陽極酸化処理を行わず、それ以外は上述の実施例と同じ条件で陽極酸化処理し、比較例3の表面処理アルミニウム材を得た。

【0033】(比較例4) 上述のアルミニウム材にクロメート処理を行い、比較例4の表面処理アルミニウム材を得た。

【0034】(密着性の評価) 実施例1～10、比較例1～4の各試験試料の表面に、樹脂フィルム6として厚さ15μmのポリエステルフィルムを熱融着させた。融着温度は約200℃とした。こうして得られた張り合わせ材10を、50℃の温水に30分間浸漬させた。浸漬後の張り合わせ材10の表面に切り込みを入れ、折り曲げてアルミニウム板を折った。このときの試験試料7は図3に示す形態となり、二分された張り合わせ材10を引張試験機のチャック11、12にそれぞれ固定した。密着性の評価は、引張速度5mm/minで引張試験し

たときの、樹脂フィルム6が剥離した剥離長さで評価した。

【0035】評価は、全く剥離せず千切れたものを◎、1mm以下の剥離長さで千切れたものを○、1mmを超え5mm未満の剥離長さで千切れたものを△、5mm以\*

\*上の剥離長さで千切れたものを×、とした。その結果を表1に示した。

【0036】

【表1】

	V1 (V)	V2 (V)	膜厚t (nm)	開孔径W (nm)	開孔径V (nm)	密着性
実施例 1	15	10	150	400	120	◎
実施例 2	12	8	100	350	100	◎
実施例 3	30	15	300	450	140	◎
実施例 4	35	30	400	550	100	○
実施例 5	15	10	30	200	50	○
実施例 6	20	10	200	220	180	○
実施例 7	35	20	350	400	200	○
実施例 8	10	5	70	220	100	○
実施例 9	15	5	30	150	50	△
実施例 10	35	30	400	600	220	△
比較例 1	10	15	150	400	20	×
比較例 2	5	15	25	100	10	×
比較例 3	15	—	200	300	—	×
比較例 4	クロメート処理					×

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の表面処理アルミニウム材によれば、陽極酸化皮膜のポーラス層の孔の内部に微細な細孔が形成されているので、そうした陽極酸化皮膜を表面に有するアルミニウム材に樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料が熱融着されると、流動した張り合わせ樹脂材料がポーラス層の孔の内部に形成された微細な細孔に流動して食い込み、優れたアンカー効果を示すことができる。こうした特徴的な構造からなる陽極酸化皮膜を有する表面処理アルミニウム材は、樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性を向上させることができる。

【0038】また、本発明の表面処理アルミニウム材の製造方法によれば、第1の陽極酸化処理によってポーラス層の孔を形成し、第2の陽極酸化処理によって微細な細孔を形成するので、陽極酸化皮膜のポーラス層の孔の内部に微細な細孔が形成された表面処理アルミニウム材を有害処理液を使用することなく形成することができると共にその後張り合わされる樹脂フィルム等の張り合わせ樹脂材料との密着性に優れた表面処理アルミニウム材とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の表面処理アルミニウム材の一例を示す模式的な拡大平面図である。

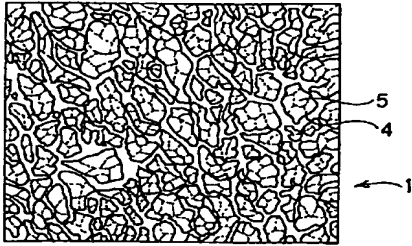
20 【図2】図1の模式的な拡大断面図である。

【図3】密着性評価時の試験態様の一例を示す模式的な断面図である。

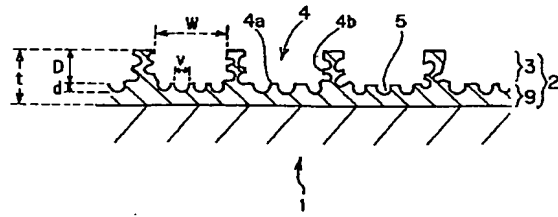
【符号の説明】

- 1 表面処理アルミニウム材
- 2 陽極酸化皮膜
- 3 ポーラス層
- 4 孔
- 4 a 底
- 4 b 側面
- 5 細孔
- 6 樹脂フィルム
- 7 試験試料
- 9 バリヤー層
- 10 張り合わせ材
- 11、12 チャック
- t 陽極酸化皮膜の膜厚
- W 孔の開孔径
- V 細孔の開孔径
- D 孔の深さ
- 40 d 細孔の深さ
- V1 第1の陽極酸化処理の処理電圧
- V2 第2の陽極酸化処理の処理電圧

【図1】



【図2】



【図3】

